

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

S33698

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/044059 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 1/00,
B41M 3/14, B42D 15/00, C09D 11/02, 5/36

Züberwangen (CH). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE). OLIVEIRA, Peter-William [BR/DE]; Nauwies Strasse 40, 66111 Saarbrücken (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2003/000624

(74) Gemeinsamer Vertreter: BÜHLER AG; Bahnhofstrasse, CH-9240 Uzwil (CH).

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. September 2003 (16.09.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 52 645.1 11. November 2002 (11.11.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

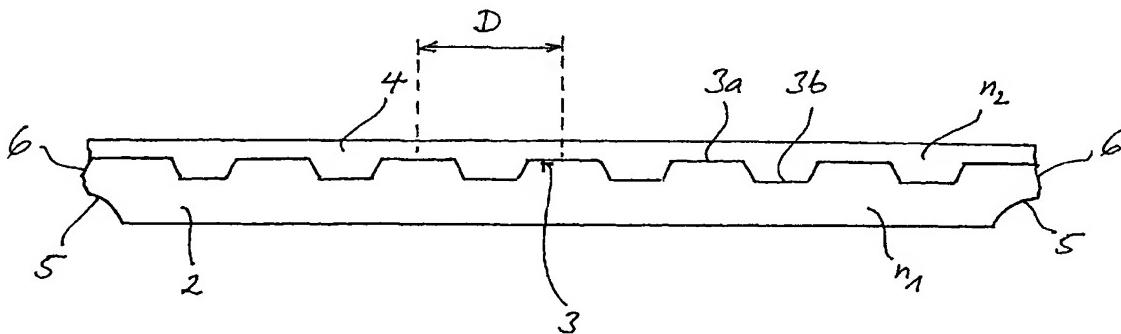
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BÜHLER AG [CH/CH]; Bahnhofstrasse, CH-9240 Uzwil (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PILOTEK, Steffen [DE/CH]; Lettenstrasse 2, CH-9500 Wil (CH). ZIMMERMANN, René [CH/CH]; Hüseren 15, CH-9523

(54) Title: DIFFRACTIVE PIGMENTS

(54) Bezeichnung: DIFFRAKTIVE PIGMENTE



WO 2004/044059 A1
(57) Abstract: The invention relates to a pigment, the smallest size of which corresponds at least to a multiple of the greatest wavelength of ultraviolet light or the smallest wavelength of visible light. Said pigment comprises at least one defined diffractive structure, the spatial periodicity of which has a spatial period corresponding at least to a multiple of the wavelength of ultraviolet light. In particular, the inventive pigment has a laminar shape. The method for producing such pigments comprises the following steps: a) a defined diffractive structure is created in and/or on a film-type support; b) the defined diffractive structure is coated with a sealant on said support; c) the film-type support processed in steps a) and b) is comminuted so as to form pigment particles.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Pigment, dessen kleinste Abmessung mindestens ein Vielfaches der grössten Wellenlänge von ultraviolettem Licht bzw. der kleinsten Wellenlänge von sichtbarem Licht ist. Das Pigment weist mindestens eine definierte diffraktive Struktur auf, deren räumliche Periodizität eine räumliche Periode hat, die mindestens ein Vielfaches der Wellenlänge von ultraviolettem Licht ist. Insbesondere hat das Pigment eine plättchenartige Form. Das Verfahren zur Herstellung solcher Pigmente weist die folgenden Schritte auf: a) Erzeugen einer definierten diffraktiven Struktur in und/oder auf einem folienartigen Träger; b) Beschichten der definierten diffraktiven Struktur auf dem Träger mit einem Versiegelungsmittel; c) Zerkleinern des in Schritt a) und b) bearbeiteten folienartigen Trägers zu Pigmentpartikeln.



PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- *hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*
- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten*
- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Diffraktive Pigmente

Die Erfindung bezieht sich auf ein diffraktives, insbesondere ein holografisches Pigment, bzw. ein derartige Pigmente aufweisendes Pigmentpulver sowie auf ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Pigmente als farbgebende bzw. farberzeugende Elemente sind in zahlreichen Varianten bekannt. Bei der herkömmlichen Farberzeugung mittels Pigmenten verwendet man einerseits a) die selektive Absorption bestimmter Frequenzen bzw. Wellenlängen in dem Pigmentmaterial durch selektive Anregung von Elektronenübergängen in Atomen und/oder Molekülen des Pigmentmaterials oder durch selektive Anregung von Elektronschwingungen innerhalb charakteristischer funktioneller Gruppen des Pigmentmaterials. Andererseits b) verwendet man mittels einer regelmässigen Strukturierung des Pigmentmaterials hervorgerufene Laufzeitunterschiede, um Diffraktions- oder Interferenzeffekte zu erzielen.

Anstrichstoffe und Lacke enthalten häufig Farbstoffe oder Pigmente, die durch eine solche Absorption gemäss a) Farbeindrücke vermitteln. Es gibt einen umfangreichen Stand der Technik zur Herstellung unterschiedlicher Pigmente und Farbstoffe durch chemische Synthese. Ihr Vorteil liegt in der Handhabung, so dass die farbgebende Komponente gewünschten Bindemittelsystemen zugegeben werden kann. Zur Verarbeitung von Pigmenten zur Herstellung von Druckfarben oder anderen farbgebenden Formulierungen ist ebenfalls weitreichender Stand der Technik bekannt.

Zur Farberzeugung bzw. zur Bereitstellung farbiger Strukturen gemäss b) verwendet man Interferenzpigmente, Hologramme sowie anderweitige diffraktive und/oder refraktive Pigmente.

Interferenzpigmente sind optische Mehrschichtstrukturen, bei denen der Farbeindruck durch wiederholte Transmission und Reflexion an den Grenzflächen der unterschiedli-

chen Schichten durch konstruktive und destruktive Interferenz erzeugt wird. Dazu werden in aufwändigen Verfahren Trägermaterialien mit einer Abfolge von optisch hoch- und niedrigbrechenden Materialien beschichtet, wobei die Schichtdickenkontrolle von grosser Bedeutung ist. Anschliessend werden die Mehrschichtstrukturen zu "Pigmentplättchen" zerkleinert, wobei die Abtrennung vom Trägermaterial vor oder nach der Zerkleinerung erfolgen kann. Beispiele hierfür sind die US 4 434 010 oder die EP 0 227 423.

Hologramme (vgl. "Holographie-Fibel"; Peter Heiss; ISBN 3-88984-029-9) sind optische Strukturen, die ähnlich wie Interferenzpigmente, aber im Gegensatz zu Pigmenten gemäss a), von der chemischen Beschaffenheit des eigentlichen Pigmentmaterials unabhängig sind. Sie zeigen je nach Betrachtungswinkel und Beleuchtung mitunter einen farbigen Eindruck und können bei richtiger Beleuchtung die vom "holografisch gespeicherten" Objekt ausgehenden dreidimensionalen Objektwellen reproduzieren, so dass ein dreidimensionaler Eindruck entsteht.

Definierte Farben lassen sich auch durch Einsatz diffraktiver Elemente, wie z.B. als Farbfilter wirkende Beugungsgitter erzielen. So sind z.B. aus der US 3 957 354 oder der EP 0 632 296 Linienmuster bekannt, die bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht oder einer anderen polychromatischen Lichtquelle zu bestimmten definierten Farbeindrücken führen.

Einen anderen Ansatz verwendet die DE 199 12 160. Zur Herstellung eines farbigen Bildes oder eines Hologramms, die als digital gespeichertes Bild vorliegen, werden auf ein Material mit dauerhaft prägbarer Oberfläche Punkte mit einem maximalen Durchmesser von 1000 µm aufgeprägt, die jeweils ein Muster parallel verlaufender Linien aufweisen, die einen von der zu erzeugenden Farbe abhängigen Abstand im Bereich von 100 nm bis 2000 nm besitzen. Das Aufprägen der Punkte erfolgt durch einen Nadeldrucker, der einen Satz Nadelspitzen für die benötigten Grundfarben aufweist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochwertige Drucke mittels vorhandener Druckverfahren auf Pigmentbasis zu ermöglichen, wobei insbesondere das genannte

Nadel-Druckverfahren des vorherigen Absatzes z.B. durch ein bekanntes Tintenstrahl-Druckverfahren auf Pigmentbasis ersetzt werden soll.

Diese Aufgabe wird durch ein Pigment gemäss Anspruch 1 bzw. eine Druckfarbe gemäss Anspruch 38 gelöst, die mittels eines Verfahrens gemäss Anspruch 24 hergestellt werden.

Bei dem erfindungsgemässen Pigment ist die kleinste Pigment-Abmessung mindestens ein Vielfaches der grössten Wellenlänge (ca. 400 nm) von ultraviolettem Licht, wobei das Pigment mindestens eine definierte diffraktive Struktur aufweist, deren kleinste räumliche Periodizität eine räumliche Periode hat, die mindestens ein Vielfaches der grössten Wellenlänge (ca. 400 nm) von ultraviolettem Licht ist.

Auf diese Weise ist auf dem Pigment ausreichend viel Platz vorhanden, um mehrere parallele Beugungslinien eines Beugungsgitters auf der Pigment-Oberfläche unterzubringen. Vor allem lassen sich dadurch auch einige entlang der kleinsten Abmessung des Pigments beabstandete parallele Beugungslinien unterbringen.

Insbesondere ist die kleinste Pigment-Abmessung mindestens ein Vielfaches der grössten Wellenlänge (ca. 800 nm) von sichtbarem Licht und weist das Pigment mindestens eine definierte diffraktive Struktur auf, deren räumliche Periodizität eine räumliche Periode hat, die mindestens ein Vielfaches der grössten Wellenlänge (ca. 800 nm) von sichtbarem Licht ist.

Auf diese Weise kann das Pigment sowohl im UV-Bereich als auch im sichtbaren Bereich ein Beugungsmuster erzeugen, wobei das UV-Beugungsmuster z.B. für sicherheitstechnische Anwendungen dient, während das sichtbare Beugungsmuster rein dekorativen Zwecken dient.

Das erfindungsgemässse Pigment hat vorzugsweise eine plättchenartige Form, wobei mindestens eine Plättchenseite eine diffraktive Struktur (ein Beugungsgitter) aufweist. Dadurch wird beim Drucken gewährleistet, dass das Pigment beim Bedrucken einer Substratfläche stets flach auf der Substratfläche liegt, wodurch alle Pigmente in einer

einheitlichen Ebene liegen und eine definierte, ggf. winkelabhängige Farbwirkung zu mindest über nicht allzu grosse Flächen erzeugen. Wenn das Beugungsgitter auf beiden Plättchenseiten ausgebildet ist, spielt es keine Rolle, welche Plättchenseite oben oder unten ist.

Vorzugsweise hat das Pigment eine sich über das gesamte Pigment erstreckende periodische diffraktive Struktur mit einer bestimmten räumlichen Frequenz und räumlichen Ausrichtung. Auf diese Weise kann ein ganz bestimmter, spektral reiner Farbeindruck gewonnen werden. So kann z.B. ein ganzer Satz von Grundfarben zur additiven (subjektiven) Farbmischung bereitgestellt werden. Da diese diffraktiven Pigmente beim Drucken innerhalb der durch eine ebene Substratfläche definierten Ebene beliebig ausgerichtet sein können, wird dennoch gewährleistet, dass ausreichend viele der Pigmente aus der "richtigen Richtung", d.h. z.B. senkrecht zur Ausrichtung paralleler Beugungslinien betrachtet werden. Im statistischen Mittel wird somit stets etwa die Hälfte des "Farbpotentials" genutzt, das zustande käme, falls es möglich wäre, alle Pigmente mit einer Sorte paralleler Beugungslinien innerhalb der definierten Ebene gleich auszurichten, die man dann senkrecht zur Richtung der Beugungslinien betrachten würde.

Alternativ kann das Pigment verschiedene Bereiche mit jeweils unterschiedlicher periodischer diffraktiver Struktur aufweisen. So können z.B. auf ein und demselben Pigment sowohl zueinander parallele Beugungslinien in einer ersten Richtung als auch zueinander parallele Beugungslinien in einer zweiten Richtung vorhanden sein, wobei die beiden Richtungen vorzugsweise senkrecht zueinander verlaufen. Dies gewährleistet, dass jedes der beliebig ausgerichteten Pigmente stets aus der "richtigen Richtung", d.h. z.B. immer mit einer Komponente senkrecht zur Ausrichtung paralleler Beugungslinien betrachtet wird. Auch hier wird dann im statistischen Mittel stets etwa die Hälfte des "Farbpotentials" genutzt, das zustande käme, falls es möglich wäre, alle Pigmente mit nur einer Sorte paralleler Beugungslinien (vorheriger Absatz) innerhalb der definierten Ebene gleich auszurichten und dann senkrecht zur Richtung der Beugungslinien zu betrachten.

Zweckmässigerweise weisen die einzelnen Pigmente rotationssymmetrische oder polygonförmige Beugungsgitter auf, die aus konzentrischen kreisförmigen bzw. polygonför-

migen Beugungslinien bestehen. Dies bewirkt ebenfalls einen praktisch richtungsunabhängigen Farbeindruck, wie im vorherigen Absatz erläutert.

Die verschiedenen Bereiche mit jeweils unterschiedlicher periodischer diffraktiver Struktur können sich in der räumlichen Frequenz und/oder in der räumlichen Ausrichtung der periodischen Struktur des jeweiligen Bereichs unterscheiden. Dies ermöglicht Pigmente mit überlagerten Farbwirkungen im sichtbaren Bereich, aber auch mit diffraktiver Wirkung im angrenzenden ultravioletten oder infraroten Bereich. Insbesondere weist das Pigment eine diffraktive Struktur für ultraviolettes Licht und eine diffraktive Struktur für sichtbares Licht auf. Ein derartiges Pigment erscheint einerseits im sichtbaren Bereich farbig und kann andererseits bei Bestrahlung mit einer geeigneten UV-Quelle und Sichtbärmachung seiner "UV-Farbe" (z.B. UV-fluoreszierender Schirm) auf seine Authentizität geprüft werden. Es eignet sich daher besonders gut zur Authentisierung von Dokumenten, indem diese mit derartigen Pigmenten bedruckt werden.

Das erfindungsgemäße Pigment besitzt zweckmässigerweise eine sich über das gesamte Pigment erstreckende periodische diffraktive Struktur, die eine Überlagerung verschiedener bestimmter räumlicher Frequenzen und räumlicher Ausrichtungen ist. Dadurch entstehen z.B. Pigmente mit winkelabhängiger Farbwirkung, deren Farbeindruck für den Betrachter von dem Winkel zwischen der Blickrichtung des Betrachters und der Pigmentebene abhängig ist (Pigmentplättchen).

Das erfindungsgemäße Pigment kann auch ein Ausschnitt aus einem Hologramm sein.

Gemäss einer besonders vorteilhaften Ausführung besteht das erfindungsgemäße Pigment aus einem optisch durchlässigen Material, wobei die definierte diffraktive Struktur durch eine definierte räumliche Verteilung der Pigmentdicke $d(x,y)$ und/oder des Brechungsexponenten $n(x,y)$ des Pigmentmaterials gegeben ist. Die diffraktive Struktur ist dann durch die so modulierte optische Weglänge $s(x,y) = n(x,y) \cdot d(x,y)$ gegeben. Derartige Transmissions-Pigmente sind in beiden Durchstrahlungsrichtungen "farbig".

Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführung enthält das Pigment ein optisch durchlässiges Material, in dessen Innern eine reflektierende Schicht angeordnet ist. Auch

derartige Reflexions-Pigmente sind auf beiden Seiten "farbig". Zweckmässigerweise ist die definierte diffraktive Struktur eine definierte räumliche Verteilung von Erhebungen und Vertiefungen $\Delta h(x,y)$ einer reflektierenden Oberflächenschicht des Pigments, die vorzugsweise von einem optisch durchlässigen Versiegelungsmaterial mit Brechungsindex $n(x,y)$ umgeben ist, so dass auch hier wieder die diffraktive Struktur durch die so modulierte optische Weglänge $s(x,y) = 2n(x,y) \cdot \Delta h(x,y)$ gegeben ist.

Die Abmessungen des erfindungsgemässen Pigments liegen im Bereich zwischen 5 μm und 200 μm und insbesondere im Bereich zwischen 10 μm und 30 μm , wobei insbesondere seine Länge und seine Breite im Bereich zwischen 5 μm und 200 μm und insbesondere im Bereich zwischen 10 μm und 30 μm liegen. Dies ermöglicht die für eine nennenswerte Farbintensität und den nötigen Kontrast zwischen Maxima und Minima des Beugungsspektrums notwendige Unterbringung einer ausreichend grossen Zahl periodisch angeordneter Beugungslinien auf dem Pigment. Die Verwendung sehr grosser diffraktiver Pigmente wäre bei Bestrahlung mit monochromatischem Laserlicht (z.B. Laserdiode) sicherlich vorteilhaft, da dieses eine sehr hohe Kohärenz aufweist und somit sehr intensive Leuchterscheinungen hervorrufen würde. In der Praxis ist es aber besonders wichtig, auch mit herkömmlichen Lichtquellen, wie z.B. der Sonne oder alltäglichen Lampen (z.B. Leuchtdiode), arbeiten zu können, deren Licht eine nur geringe Kohärenzlänge aufweist. Um hier bei Bestrahlung mit wenig kohärentem Licht über die volle Pigmentfläche kohärente Wellenfronten des einfallenden Lichts zu gewährleisten, dürfen die Pigmente ohnehin eine bestimmte Mindestfläche nicht überschreiten.

Die Dicke des erfindungsgemässen Pigments kann im Bereich zwischen 0,1 μm und 10 μm und insbesondere im Bereich zwischen 0,5 μm und 5 μm liegen. Das reicht für die Ausbildung von ca. 100 nm bis 200 nm tiefen Stufen in der diffraktiven Struktur aus.

Es kann auch aus mindestens zwei übereinander liegenden Schichten aufgebaut sein, um zusätzlich noch Mehrschicht-Interferenz-Effekte zu nutzen. Vorzugsweise hat es auf beiden Plättchenflächen eine definierte diffraktive Oberflächenstruktur und ist damit ähnlich wie die weiter oben beschriebenen Pigmente ebenfalls auf beiden Seiten "farbig".

Zweckmässigerweise besteht die Versiegelung aus einem hydrophoben oder hydrophilen Material. Sie dient als Phasenvermittler für die Dispersion der erfindungsgemässen Pigmente in einem hydrophoben bzw. hydrophilen Bindemittel.

Für spezielle Anwendungen ist es vorteilhaft, wenn die Versiegelung des erfindungsgemässen Pigment-Plättchens auf der ersten Plättchenfläche aus einem hydrophoben Material und auf der zweiten Plättchenfläche aus einem hydrophilen Material besteht. Derartige Pigmentplättchen reichern sich in mehrphasigen Flüssigkeiten an der oder den Phasengrenzen an, wobei im Phasengleichgewicht die hydrophilen Plättchenflächen der hydrophileren Phase zugewandt sind und die hydrophoben Plättchenflächen der hydrophoberen Phase zugewandt sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Pigmenten der weiter oben beschriebenen Art weist die folgenden Schritte auf:

- a) Erzeugen einer definierten diffraktiven Struktur in/oder auf einem folienartigen Träger;
- b) Beschichten der definierten diffraktiven Struktur auf dem Träger mit einem Versiegelungsmittel;
- c) Zerkleinern des in Schritt a) und b) bearbeiteten folienartigen Trägers zu Pigmentpartikeln.

Der Schritt a) kann dabei durch Prägen, insbesondere durch Heissprägen, Thixoprägen (gemäss DE 100 01 135 A1 des Institutes für neue Materialien INM, Saarbrücken) oder Reaktivprägen, durch Lithographie, insbesondere durch Elektronenstrahl- oder optische Lithographie, oder aber durch Ritzen der Oberfläche des Trägers erfolgen.

In Schritt b) kann die diffraktive Struktur mit einer reflektierenden Schicht belegt werden. Der Schritt b) kann durch Epitaxie, insbesondere Gasphasen- oder Flüssigphasen-Epitaxie, oder durch Bedampfen, insbesondere mit einem Metalldampf, erfolgen.

In Schritt c) kann ein Zerkleinern (Zerschnipseln und Vermahlen) des folienartigen Trägers erfolgen, um die angestrebten erfindungsgemässen Pigment-Plättchen zu erhalten.

ten. Alternativ kann der strukturierte Mehrschichtenaufbau zunächst vom Träger abgelöst und dann zerkleinert werden.

Insbesondere dann, wenn der in Schritt a) verwendete folienartige Träger eine relativ elastische biegsame Basisschicht als erste Schicht aufweist, auf der eine relativ spröde zweite Schicht aufgebracht ist, in und/oder auf der die definierte diffraktive Struktur erzeugt wird, erfolgt in Schritt c) ein Abkanten des folienartigen Trägers, um die angestrebt erfindungsgemäßen Pigment-Plättchen zu erhalten. Um das Zerbrechen der relativ spröden zweiten Schicht (Trägerschicht) zu erleichtern und örtlich zu steuern, können mit der Prägung der definierten diffraktiven Struktur zusätzlich Sollbruchstellen geprägt werden, die z.B. ein rotationssymmetrisches oder polygonförmiges Beugungsgitter begrenzen.

Wenn das in Schritt b) verwendete Versiegelungsmaterial ein sprödes, insbesondere lackartiges oder harzartiges Material ist, kann der Schritt c) durch eine klassische Vermahlung erfolgen, wobei eine Nassvermahlung im wässrigen Medium, z.B. mittels einer Rührwerkskugelmühle, besonders vorteilhaft ist. Vorzugsweise werden dabei Mahlhilfskörper (z.B. Kunststoff-"Mahlkügelchen") verwendet, deren Härte geringer als die des Versiegelungsmaterials der Pigmente ist. Dadurch wird verhindert, dass die Pigmente beim Mahlen zerkratzt werden.

Ein erfindungsgemässes Pigmentpulver weist die oben beschriebenen und gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Pigmente auf. Sie können mit einem Hilfsmittel, insbesondere einem Benetzungsmittel, beschichtet sein.

Eine erfindungsgemäss Druckfarbe enthält das erfindungsgemäss Pigmentpulver als Dispersion in einem Bindemittel.

Ein erfindungsgemässer Lack enthält das dispergierte erfindungsgemäss Pigmentpulver.

Ein erfindungsgemässer transparenter Kunststoff, insbesondere PET, PEN, PBT, PA, PC, enthält das erfindungsgemäss Pigmentpulver.

Ein erfindungsgemässes Dokument weist zu seiner Authentisierung mindestens eines der folgenden Merkmale auf:

- einen aufgedruckten Aufdruck aus der erfindungsgemässen Druckfarbe bzw. Tinte;
- ein Etikett aus dem erfindungsgemässen transparenten Kunststoff.

Die vorliegende Erfindung stellt somit diffraktive bzw. holografische Pigmente als eine neue Art von farbgebenden Stoffen sowie deren Herstellung und Formulierungen bereit. Die Verwendung derartiger diffraktiver bzw. holografischer Strukturen innerhalb eines Pigments zur Erzeugung eines Farbeindrucks ist interessant wegen des neuartigen optischen Eindrucks, der optisch anspruchsvolle Drucke ermöglicht. Des weiteren eignen sich die erfindungsgemässen Pigmente für sicherheitstechnische Anwendungen. Solche Pigmente sind aufgrund ihres Herstellungsprozesses und ihrer optischen Eigenschaften gerade für Sicherheitsanwendungen prädestiniert.

Ein besonders vorteilhaftes erfindungsgemässes Verfahren für sicherheitstechnische Anwendungen verwendet die folgenden Schritte:

- Erzeugen einer speziellen (authentisierenden) holografischen Struktur auf einem Träger (z.B. aus einem durchsichtigen Material, insbesondere Harz etc.);
- Bedampfen mit reflektierendem Material (z.B. Aluminium);
- erneutes Beschichten der Struktur (z.B. mit dem o.g. durchsichtigen Material);
- Ablösen der so gewonnenen Struktur vom Träger; und
- Zerkleinern der abgelösten Struktur und Verwenden der Struktur-Partikel als Pigmente.

Die so gewonnenen holografischen Pigmente enthalten jeweils eine reflektierende Schicht z.B. aus Aluminium, welche die holografische Struktur gespeichert hat und die beiderseits mit dem o.g. durchsichtigen Material beschichtet ("versiegelt") ist. Diese Pigmente können in unterschiedliche Bindemittelsysteme gegeben und als Druckfarbe, Tinte oder Lack verwendet werden.

Erfnungsgemäss sind reine "UV-Pigmente" sowie UV+Visible-Pigmente (Kombipigmente) möglich, die mit üblichen UV-sensiblen Hilfsmitteln zur Sichtbarmachung von UV-Licht betrachtet werden können.

Die erfindungsgemässe Forderung "mindestens eines Vielfachen" der Wellenlänge von sichtbarem Licht (ca. 400 nm bis 800 nm in der Luft) für die minimale Pigment-Abmessung (ausser der Pigment-Dicke) bedeutet "mindestens das Doppelte", was einem "Doppelspalt" entspricht, um irgendwelche sichtbare Interferenz-Farbeffekte oder für das blosse Auge nicht sichtbare UV-Interferenzen zu erhalten. Bevorzugt sind natürlich mehrere (z.B. 3 bis 20), was aber sowieso mit der minimalen Pigmentabmessung korreliert. Wie schon weiter oben erwähnt, ist es aber nicht erforderlich, sehr grosse Pigmente zu haben, da bei Beleuchtung mit "inkohärentem Licht" bzw. "wenig kohärentem Licht" mit kurzen Wellenzügen, wie Sonnenlicht, Glühlampe, Gasentladungslampe, Leuchtdiode, etc., über die gesamte derart grosse Fläche eines jeweiligen Pigments ohnehin keine vollständig kohärente "Ausleuchtung" stattfindet, es sei denn, die Wellenfronten haben dieselbe oder eine sehr ähnliche Form wie die diffraktiven Pigment-Oberflächen und sind zu diesen tangential angeordnet, wenn sie auf die diffraktive Pigment-Oberfläche auftreffen. Dies ist aber unwahrscheinlich.

Mit anderen Worten ist es somit besonders vorteilhaft, wenn die Zerkleinerung der holografischen Struktur bis auf wenige Mikrometer erfolgt, was gleichbedeutend damit ist, dass für eine jeweilige gegebene Wellenlänge nur wenige Beugungslinien auf jedem erfindungsgemässen Pigment vorhanden sind.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich aus der nun folgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausführung der erfindungsgemässen Pigmente und des erfindungsgemässen Verfahrens, wobei

Fig. 1 eine schematische Schnittansicht durch ein erfindungsgemässes Pigment ist; und

- Fig. 2A bis 2E Schnittansichten von dem erfindungsgemässen Pigment sind, welche die schrittweise Herstellung des Pigments der Fig. 1 mittels eines erfindungsgemässen Verfahrens schematisch zeigen;
- Fig. 3A bis 3D Draufsichten von dem erfindungsgemässen Pigment sind, welche verschiedene definierte Beugungslinien-Geometrien und verschiedene definierte Pigmentformen zeigen; und
- Fig. 4A bis 4C Draufsichten von dem erfindungsgemässen Pigment sind, welche verschiedene definierte Beugungslinien-Geometrien und verschiedene nicht-definierte Pigmentformen zeigen.

Fig. 1 ist eine schematische Schnittansicht durch ein erfindungsgemässes plättchenförmiges Pigment senkrecht zur Plättchenebene. Das Pigmentplättchen hat eine Grösse, deren grösste diagonale Abmessung etwa 10 bis 30 µm beträgt. Das Pigmentplättchen besteht aus einer transparenten Trägerschicht 2 mit einem Brechungsindex n_1 und einer transparenten Versiegelungsschicht 4 mit einem Brechungsindex n_2 . Die Grenzfläche 3 zwischen dem Material der Trägerschicht 2 und dem Material der Versiegelungsschicht 4 ist als diffraktive Struktur (Beugungsgitter) ausgebildet, die periodisch abwechselnde Erhöhungen 3a und Vertiefungen 3b aufweist. Die diffraktive Struktur des Pigmentplättchens der Fig. 1 ist eine Abfolge zueinander parallel angeordneter Paare aus Erhöhungen 3a und Vertiefungen 3b, die sich senkrecht zur Zeichenebene erstrecken. Das in der Zeichnung linke und rechte Ende des Pigmentplättchens wird durch eine Bruchstelle 6 gebildet, deren Ort durch eine in Form einer Einkerbung 5 vorliegenden Sollbruchstelle 5 jeweils bestimmt ist.

Die Gitterkonstante D der diffraktiven Struktur 3 beträgt hier z.B. 2 µm, während die durch die zwei Sollbruchstellen 5 definierte Dimension senkrecht zu den Beugungslinien 3a, 3b, hier etwa 13 µm beträgt.

Wenn nun das Pigmentplättchen der Fig. 1 mit elektromagnetischer Strahlung 10 im nahen Infrarotbereich (etwa 1 µm), im sichtbaren Bereich (etwa 400 nm bis 800 nm) oder im nahen ultravioletten Bereich (kleiner als 400 nm) bestrahlt wird, so entstehen

sowohl in der reflektierten elektromagnetischen Strahlung 11 als auch in der transmittierten elektromagnetischen Strahlung 12 Beugungsmuster mit konstruktiver Interferenz in ausgewählten räumlichen Richtungen für ausgewählte Frequenzen bzw. Wellenlängen der einfallenden elektromagnetischen Strahlung 10. Der Beobachter kann dies zumindest für optische Frequenzen bzw. Wellenlängen als von dem Betrachtungswinkel (Winkel zwischen Blickrichtung und Pigmentebene) des Pigments abhängigen Farbeindruck wahrnehmen. Für die Bestrahlung im UV-Bereich und im IR-Bereich müssten entsprechende Sensoren (z.B. UV-Kamera bzw. IR-Kamera) oder Sichthilfsmittel (UV-Brille, IR-Brille) verwendet werden, um die verschiedenen "Farben" im UV-Bereich und im IR-Bereich sichtbar zu machen. Somit können die erfindungsgemäßen Pigmentplättchen sowohl farbgebend im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums für dekorative Zwecke als auch für Sicherheitsanwendungen (Authentisierung) verwendet werden, die für das blosse Auge des Betrachters nicht sichtbar sind, aber durch entsprechende UV-Quellen oder IR-Quellen und entsprechende Detektoren, Kameras etc. zur Überprüfung der Authentizität eines mit den erfindungsgemäßen Pigmenten versehenen Gegenstands herangezogen werden können.

An der Grenzfläche 3 wird aufgrund der Differenz der Brechungsindices n_1 und n_2 der Trägerschicht 2 bzw. der Versiegelungsschicht 4 ein Teil der einfallenden elektromagnetischen Strahlung 10 als ein erster Teil 11 reflektiert und als ein zweiter Teil 12 transmittiert. Die Reflektivität bzw. Transmissivität der Grenzfläche 3 kann durch den Wert der Brechungsindices n_1 und n_2 eingestellt werden. Des weiteren können die Reflektivität und die Transmissivität durch eine Metallschicht in der Grenzfläche 3 zwischen der Trägerschicht 2 und der Versiegelungsschicht 4 eingestellt werden. Eine sehr dünne Metallschicht im Bereich der Grenzfläche 3 ist für elektromagnetische Strahlung halb-durchlässig, so dass das erfindungsgemäße Pigmentplättchen sowohl reflektierend als auch transmittierend wirkt. Dies hat den Vorteil, dass die Pigmentplättchen sowohl als Druckpigment auf Oberflächen als auch als farbgebendes Pigment im Innern durchsichtiger Körper verwendet werden können. Eine ausreichend dicke Metallschicht in der Grenzfläche 3 (mehrere Atomlagen) bewirkt hingegen, dass das erfindungsgemäße Pigmentplättchen lediglich reflektierend wirkt, wodurch jedoch eine höhere Intensität des Beugungsmusters in der reflektierten elektromagnetischen Welle entsteht.

Die Tiefe der rillenartigen Vertiefungen 3b beträgt etwa 100 nm bis 300 nm, kann jedoch auch darüber liegen.

Fig. 2A, 2B, 2C, 2D und zeigen Schnittansichten durch einen Folienabschnitt der im wesentlichen dem Pigmentplättchen der Fig. 1 entspricht, wobei die Abfolge der Schnittansichten die schrittweise Herstellung des Pigmentplättchens der Fig. 1 mittels eines erfindungsgemässen Verfahrens schematisch zeigt.

Fig. 2A zeigt den Ausgangszustand, wobei man mit einer zweischichtigen Folie 1, 2 beginnt, bei der eine relativ dicke Basisschicht 1 (deren Dicke nur teilweise dargestellt ist) mit einer dünnen Trägerschicht 2 mit Brechungsindex n_1 beschichtet ist. Die Basisschicht 1 weist an ihrer Oberfläche in bestimmten Abständen wulstartige Erhebungen 1a auf, so dass die auf die Basisschicht 1 aufgetragene Trägerschicht 2 an den Stellen der wulstartigen Erhebungen 1a dünner ist, wodurch eine Sollbruchstelle 5 an der Trägerschicht 2 vorhanden ist.

Fig. 2B zeigt den nächsten Schritt, bei dem auf die Trägerschicht eine definierte diffraktive Struktur 3 aufgeprägt wird. Abgesehen davon, dass die Trägerschicht 2 transparent sein sollte, ist man bei der Wahl des Materials der Trägerschicht 2 relativ frei. Daher kann die diffraktive Struktur bzw. das Beugungsgitter 3 je nach Bedarf z.B. durch Heissprägen, Thixoprägen oder Reaktivprägen erzeugt werden.

Fig. 2C zeigt den nächsten Schritt des erfindungsgemässen Verfahrens, bei dem die im vorhergehenden Schritt erzeugte definierte diffraktierte Struktur 3 der Trägerschicht 2 mit einer Versiegelungsschicht 4 überzogen wird. Abgesehen davon, dass auch die Versiegelungsschicht 4 transparent sein sollte, ist man auch hier bei der Wahl des Materials relativ frei. Die optischen Reflexionseigenschaften und Transmissionseigenschaften der Grenzflächenschicht 3 der diffraktiven Struktur werden einerseits durch die Wahl der Brechungsindices n_1 und n_2 der Trägerschicht 2 bzw. der Versiegelungsschicht 4 und andererseits durch das Bereitstellen einer mehr oder weniger dicken metallischen Schicht (nicht gezeigt) in Schritt B beeinflusst.

Fig. 2D zeigt einen weiteren Schritt, bei dem die Basisschicht 1 von der Trägerschicht 2 abgelöst bzw. vollständig aufgelöst wurde. Das Ablösen bzw. Auflösen der Trägerschicht 2 kann durch ein geeignetes Lösungsmittel und/oder durch mechanische Beanspruchung der Grenzfläche zwischen der Basisschicht 1 und der Trägerschicht 2 bewegt werden. An der Stelle der wulstartigen Erhebungen 1a der nun entfernten Basisschicht 1 liegt nun eine Sollbruchstelle in Form einer Einkerbung 5 vor. Die so gebildete Pigmentfolie besitzt nun die optischen Eigenschaften der angestrebten Pigmente. Die Trägerschicht 2 ist von Sollbruchstellen 5 durchzogen, an denen bei einer mechanischen Beanspruchung der Pigmentfolie das Entstehen einer Bruchstelle zu erwarten ist.

Fig. 2E zeigt einen weiteren Schritt zur Zerkleinerung der Pigmentfolie von Fig. 2D, wo durch Pigmentplättchen gewonnen werden. Dabei entstehen im Bereich der Sollbruchstellen 5 die jeweiligen Bruchstellen 6 der erzeugten Pigmentplättchen. Die Grobzerkleinerung der Pigmentfolie von Fig. 2D kann z.B. durch Knicken erfolgen, wobei die so gewonnenen grossen Bruchstücke in eine herkömmliche Zerkleinerungsvorrichtung gefüllt werden können. Für die Zerkleinerung der Pigmentplättchen kann man sowohl auf ein Nassmahlverfahren als auch auf ein Trockenmahlverfahren zurückgreifen. Geeignet sind z.B. Schlag- oder Prallmühlen (Trockenmahlverfahren) oder Rührwerkskugelmühlen (Nassmahlverfahren). Als Mahlhilfskörper (Mahlkugeln) in einer Rührwerkskugelmühle werden hier vorzugsweise Mahlkörper mit gleicher oder geringerer Härte als die Trägerschicht 2 oder die Versiegelungsschicht 4 verwendet. Dies gewährleistet, dass die Oberflächen der Trägerschicht 2 und der Versiegelungsschicht 4 nicht zerkratzt werden, so dass einer Beeinträchtigung der Farbintensität der Pigmentplättchen vorgebeugt wird.

Fig. 3A, 3B, 3C, 3D sind schematische Draufsichten erfindungsgemässer Pigmentplättchen. Obwohl sie jeweils eine andere Form haben, die durch die Anordnung der Sollbruchstellen 5 in der Trägerschicht 2 bestimmt wird (siehe Fig. 1 und Fig. 2), haben alle der hier gezeigten vier Beispiele die gemeinsame Eigenschaft, dass sie verschiedene Bereiche mit unterschiedlich ausgerichteten Beugungslinien aufweisen. So besitzen die quadratischen Pigmentplättchen von Fig. 3A und Fig. 3B jeweils vier Bereiche 21, 22, 23, 24 bzw. 31, 32, 33, 34, deren Beugungslinien 13 jeweils so ausrichtet sind, dass die Ausrichtungen der Beugungslinien 13 benachbarter Bereiche jeweils senkrecht zuein-

ander sind. Das Pigmentplättchen der Fig. 3C besitzt die Form eines Sechsecks, das sechs Bereiche 41, 42, 43, 44, 45, 46 aufweist, in denen die Beugungslinien 13 jeweils so ausgerichtet sind, dass sie mit den Beugungslinien 13 eines benachbarten Bereichs einen Winkel von 120 Grad einschliessen. Das Pigmentplättchen der Fig. 3D besitzt wie die Pigmentplättchen der Fig. 3A und Fig. 3B eine quadratische Form, hat jedoch ein kreissymmetrisches Muster aus kreisförmigen zueinander konzentrisch angeordneten Beugungslinien 13.

Die Anordnung von zueinander ausgerichteten Beugungslinien mit jeweils verschiedenen Ausrichtungen in verschiedenen Bereichen des Pigmentplättchens macht den durch die Interferenz des gebeugten Lichtes entstehenden Farbeindruck im Beugungsspektrum von der jeweiligen Anordnung innerhalb der mit den Pigmentplättchen beschichteten Oberfläche eines Gegenstands unabhängig.

Während die in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Sollbruchstellen 5 in der Regel mit der diffraktiven Struktur 3 nicht korrelieren, da ihre Prägung auf der Basisschicht 1 unabhängig von der Prägung der diffraktiven Struktur 3 auf der Trägerschicht 2 erfolgt, wird bei den Pigmentplättchen der Fig. 3A, 3B, 3C und 3D dafür gesorgt, dass eine solche Korrelation vorliegt. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Sollbruchstellen 5 gemeinsam mit der diffraktiven Struktur mittels eines Prägewerkzeuges hergestellt werden, das sowohl die diffraktive Struktur als auch die wulstartigen Erhebungen als komplementäre Elemente für die Sollbruchstellen 5 aufweist.

Fig. 4A, 4B, 4C sind Draufsichten von schematischen Pigmentplättchen die eine nicht-definierte Pigmentform haben. Sie entstehen z.B. durch weiteres Zerkleinern vorab entlang von Sollbruchstellen zerkleinerter Pigmentplättchen (vgl. Fig. 3) z.B. mittels eines Mahlverfahrens. Je nach der Grösse der Pigmentplättchen und der Grösse der Bereiche mit unterschiedlich ausgerichteten Beugungslinien 13 erhält man Pigmentplättchen mit mehr oder weniger vielen verschiedenen Bereichen mit einer jeweiligen Ausrichtung der Beugungslinien 13. So besitzt z.B. das Pigmentplättchen der Fig. 4A die beiden Bereiche 51 und 52 mit zueinander senkrechter Ausrichtung der Beugungslinien 13, das Pigmentplättchen der Fig. 4B nur eine einzige Ausrichtung der Beugungslinien 13 und das Pigmentplättchen der Fig. 4C ungefähr acht Bereiche 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68

eines Musters aus Beugungslinien 13, bei dem die Beugungslinien benachbarter Bereiche jeweils senkrecht zueinander angeordnet sind.

Aufgrund der gleichmässigen statistischen Verteilung der Anordnung einer grossen Anzahl von Pigmentplättchen innerhalb einer Oberfläche eines mit Pigmenten versehenen Gegenstands entsteht auf ähnliche Weise wie durch die verschiedenen Bereiche innerhalb eines Pigmentplättchens eine Vergleichmässigung des optischen Farbeindrucks ("Anisotropie") der pigmentierten Oberfläche eines Gegenstands. Bei grossflächiger Bedeckung eines Gegenstands mit nur einer Pigmentsorte kann diese Vergleichmässigung ausgenutzt werden. Bei kleinflächiger bis punktförmiger Bedeckung mit nur wenigen Pigmenten einer Sorte zur Erzeugung von Bildstrukturen mit hoher Auflösung sind hingegen die Pigmentplättchen von Fig. 4A oder Fig. 4C mit mehreren Beugungslinien-Bereichen vorteilhaft.

Die erfindungsgemässen Pigmente können auch mehrere Arten der Farbgebung kombinieren. So können z.B. Pigmente aus selektiv absorbierenden Molekülen und/oder mit mehrschichtiger Struktur (Interferenzpigmente) für die Farberzeugung in Frage kommen, bei denen eine zusätzliche diffraktive Struktur ausgebildet ist, die für eine nicht-sichtbare Authentisierung im UV- oder IR-Bereich verwendet wird.

Bezugszeichen

- 1 Basisschicht
- 2 Trägerschicht
- 3 diffraktive Struktur / Grenzfläche / Beugungsgitter
- 4 Versiegelungsschicht
- 5 Einkerbung/Sollbruchstelle
- 6 Bruchstelle
- 1a wulstartige Erhebung
- 3a Erhöhung
- 3d Vertiefung
- 10 einfallende elektromagnetische Strahlung
- 11 reflektierte elektromagnetische Strahlung
- 12 transmitierte elektromagnetische Strahlung
- 21 bis 24 Bereiche des Beugungslinien-Musters
- 31 bis 34 Bereiche des Beugungslinien-Musters
- 41 bis 46 Bereiche des Beugungslinien-Musters
- 13 Beugungslinie

Patentansprüche

1. Pigment mit mindestens einem Oberflächenbereich, dessen kleinste Abmessung mindestens ein Vielfaches der grössten Wellenlänge (ca. 400 nm) von ultraviolettem Licht ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment auf dem mindestens einen Oberflächenbereich eine definierte diffraktive Struktur aufweist, die eine räumliche Periodizität mit einer räumlichen Periode hat, die mindestens ein Vielfaches der grössten Wellenlänge (ca. 400 nm) von ultraviolettem Licht ist.
2. Pigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kleinste Abmessung des Oberflächenbereichs mindestens ein Vielfaches der grössten Wellenlänge (ca. 800 nm) von sichtbarem Licht ist und das Pigment auf dem mindestens einen Oberflächenbereich mindestens eine definierte diffraktive Struktur aufweist, die eine räumliche Periodizität mit einer räumlichen Periode hat, die mindestens ein Vielfaches der grössten Wellenlänge (ca. 800 nm) von sichtbarem Licht ist.
3. Pigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es eine plättchenartige Form hat und der mindestens eine Oberflächenbereich die gesamte Oberfläche auf einer der Plättchenseiten ist.
4. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es eine sich über das gesamte Pigment erstreckende periodische diffraktive Struktur mit einer bestimmten räumlichen Frequenz und räumlichen Ausrichtung aufweist.
5. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es verschiedene Bereiche mit jeweils unterschiedlicher periodischer diffraktiver Struktur aufweist.
6. Pigment nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sich die verschiedenen Bereiche mit jeweils unterschiedlicher periodischer diffraktiver Struktur in der

- räumlichen Frequenz und/oder in der räumlichen Ausrichtung der periodischen Struktur des jeweiligen Bereichs unterscheiden.
- 7. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6; dadurch gekennzeichnet, dass es eine diffraktive Struktur für ultraviolettes Licht und eine diffraktive Struktur für sichtbares Licht aufweist.
- 8. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein rotationssymmetrisches Beugungsgitter mit einer Schar konzentrischer kreisförmiger Beugungslinien aufweist.
- 9. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein sternförmiges oder polygonförmiges Beugungsgitter mit einer Schar konzentrischer polygonartiger Beugungslinien aufweist.
- 10. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es eine sich über das gesamte Pigment erstreckende periodische diffraktive Struktur aufweist, die eine Überlagerung verschiedener bestimmter räumlicher Frequenzen und räumlicher Ausrichtungen ist.
- 11. Pigment nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Ausschnitt aus einem Hologramm ist.
- 12. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem optisch durchlässigen Material besteht, wobei die definierte diffraktive Struktur durch eine definierte räumliche Verteilung der Pigmentdicke und/oder des Brechungsindexes des Pigmentmaterials gegeben ist.
- 13. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein optisch durchlässiges Material enthält, in dessen Innern eine reflektierende Schicht angeordnet ist.

14. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die definierte diffraktive Struktur durch eine definierte räumliche Verteilung von Erhebungen und Vertiefungen einer reflektierenden Oberflächenschicht des Pigments gegeben ist.
15. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es eine innere diffraktive Struktur aufweist, die von einem optisch durchlässigen Versiegelungsmaterial umgeben ist.
16. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass seine Abmessungen in der Plättchenebene im Bereich zwischen 5 µm und 200 µm und insbesondere im Bereich zwischen 10 µm und 30 µm liegen.
17. Pigment nach einem der Ansprüche 3 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass seine Länge und seine Breite im Bereich zwischen 5 µm und 200 µm und insbesondere im Bereich zwischen 10 µm und 30 µm liegen.
18. Pigment nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass seine Dicke im Bereich zwischen 0,1 µm und 10 µm und insbesondere im Bereich zwischen 0,5 µm und 5 µm liegt.
19. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es aus mindestens zwei übereinander liegenden Schichten aufgebaut ist.
20. Pigment nach einem der Ansprüche 3 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es auf beiden Plättchenflächen eine definierte diffraktive Oberflächenstruktur hat.
21. Pigment nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelung aus einem hydrophoben Material besteht.
22. Pigment nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelung aus einem hydrophilen Material besteht.

23. · Pigment nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelung auf der ersten Plättchenfläche aus einem hydrophoben Material und auf der zweiten Plättchenfläche aus einem hydrophilen Material besteht.
24. · Verfahren zur Herstellung von Pigmenten gemäss einem der Ansprüche 1 bis 23, welches die folgenden Schritte aufweist:
 - a) Erzeugen einer definierten diffraktiven Struktur in/oder auf einem folienartigen Träger;
 - b) Beschichten der definierten diffraktiven Struktur auf dem Träger mit einem Versiegelungsmittel;
 - c) Zerkleinern des in Schritt a) und b) bearbeiteten folienartigen Trägers zu Pigmentpartikeln.
25. · Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt a) durch Prägen, insbesondere durch Heissprägen, Thixoprägen oder Reaktivprägen, erfolgt.
26. · Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt a) durch Lithographie, insbesondere durch Elektronenstrahl- oder optische Lithographie erfolgt.
27. · Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt a) durch Ritzen der Oberfläche des Trägers erfolgt.
28. · Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) die diffraktive Struktur mit einer reflektierenden Schicht belegt wird.
29. · Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) durch Epitaxie, insbesondere Gasphasen- oder Flüssigphasen-Epitaxie, erfolgt.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) durch Bedampfen, insbesondere mit einem Metalldampf, erfolgt.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt c) ein Zerschnipseln des folienartigen Trägers aufweist.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt a) verwendete folienartige Träger eine relativ elastische Basisschicht als erste Schicht aufweist, auf der eine relativ spröde zweite Schicht aufgebracht ist, in und/oder auf der die definierte diffraktive Struktur erzeugt wird, und dass der Schritt c) ein Abkanten des folienartigen Trägers aufweist.,
33. Verfahren nach Anspruch 24 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt b) verwendete Versiegelungsmaterial ein sprödes, insbesondere lackartiges oder harzartiges Material ist, und dass der Schritt c) eine Vermahlung aufweist.
34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermahlung in Schritt c) durch Nassvermahlung erfolgt.
35. Pigmentpulver, das Pigmente gemäss einem der Ansprüche 1 bis 23 aufweist, die gemäss dem Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 34 hergestellt werden.
36. Pigmentpulver nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente mit einem Hilfsmittel beschichtet sind.
37. Pigmentpulver nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittel ein Benetzungsmittel ist.
38. Druckfarbe, die ein Pigmentpulver gemäss einem der Ansprüche 35 bis 37 enthält.
39. Lack, der ein Pigmentpulver gemäss einem der Ansprüche 35 bis 37 enthält.

40. Transparenter Kunststoff, insbesondere PET, PEN, PBT, PA, PC, der ein Pigmentpulver gemäss einem der Ansprüche 35 bis 37 enthält.
41. Dokument, das zu seiner Authentisierung mindestens eines der folgenden Merkmale aufweist:
 - einen aufgedruckten Aufdruck aus Druckfarbe bzw. Tinte gemäss Anspruch 38
 - ein Etikett aus einem transparenten Kunststoff gemäss Anspruch 40.

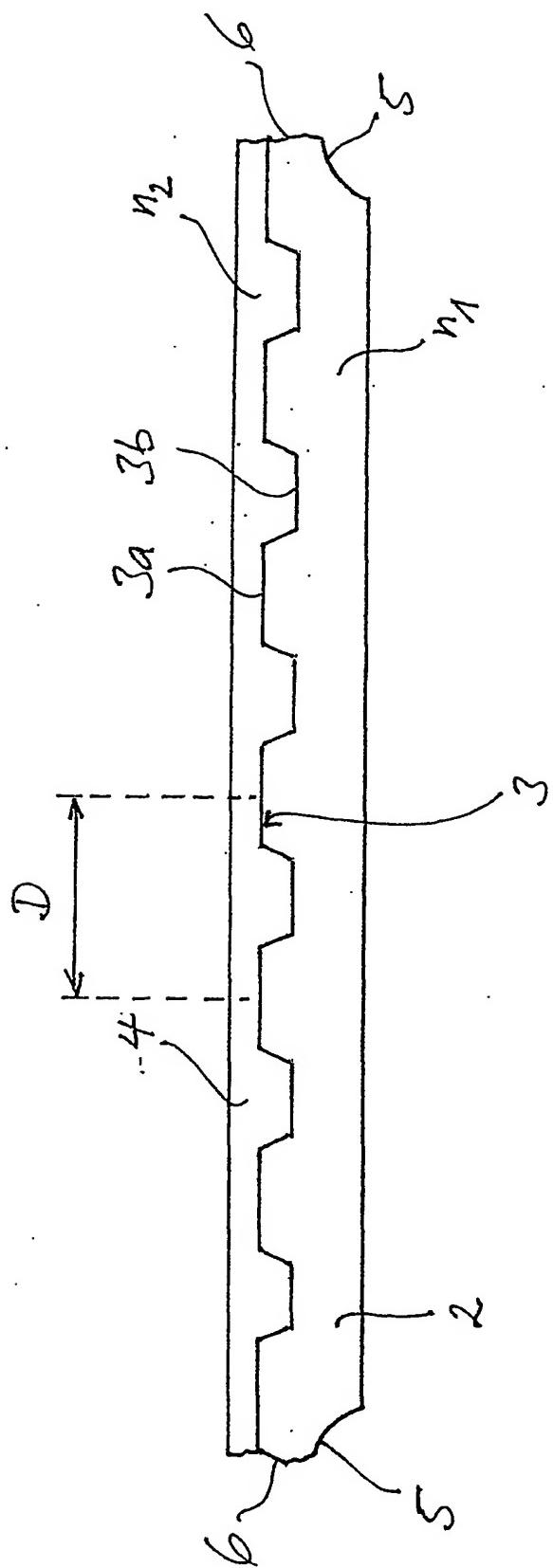


Fig. 1

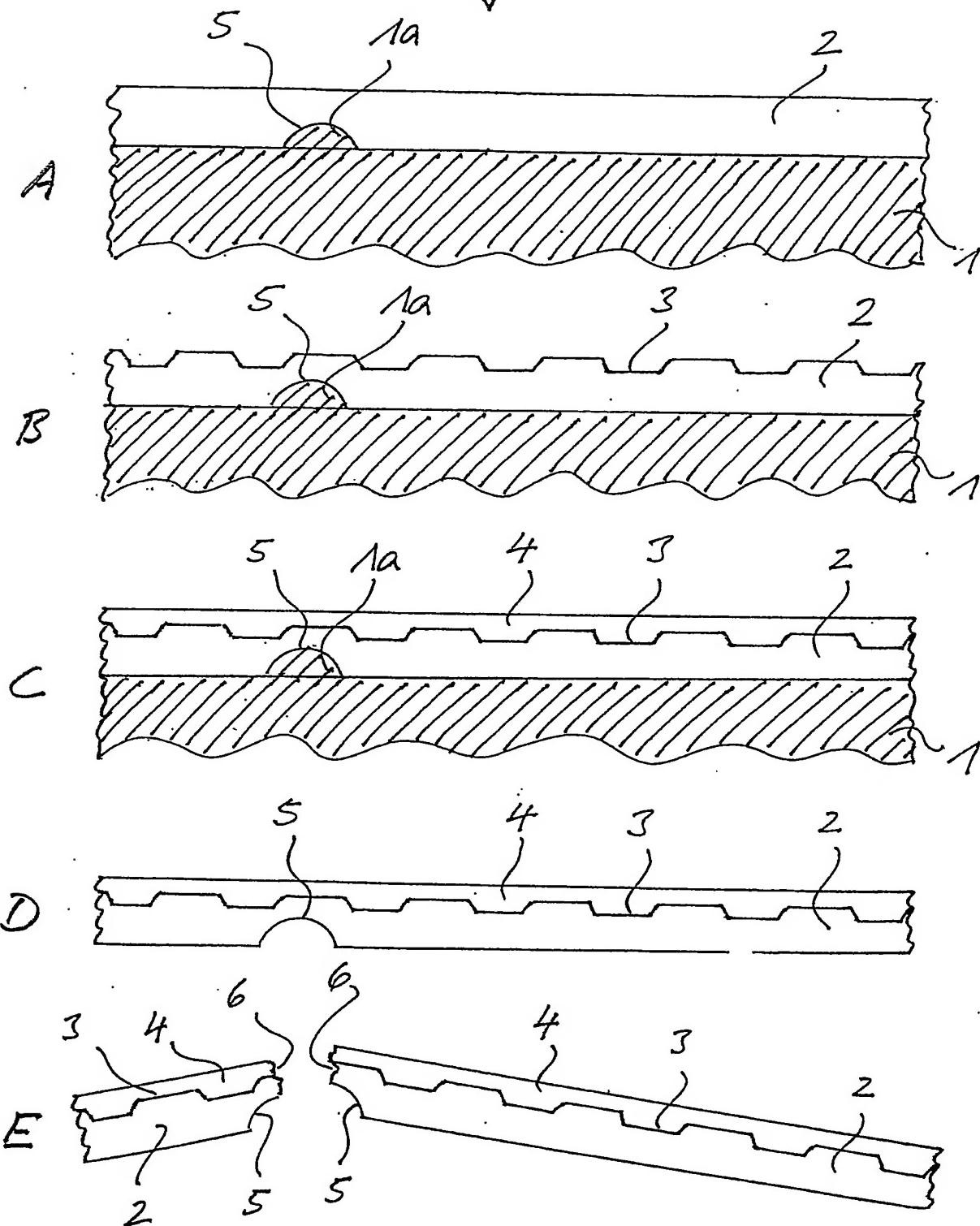
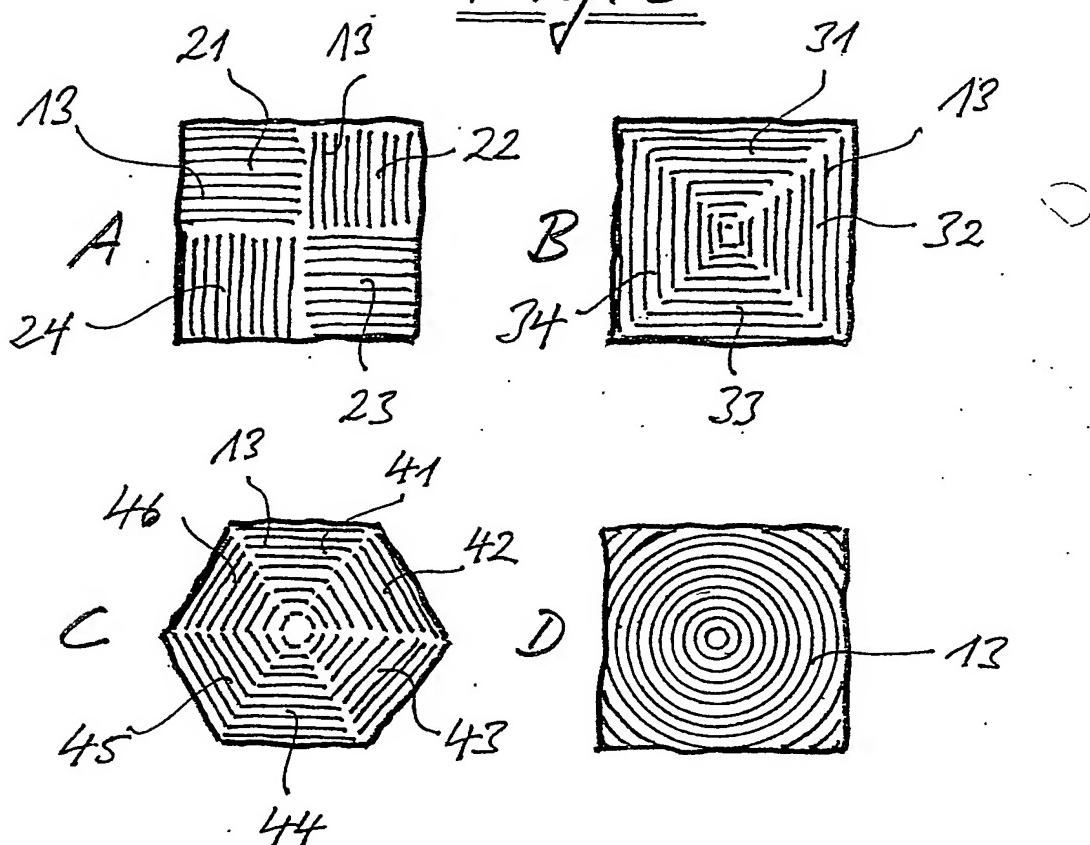
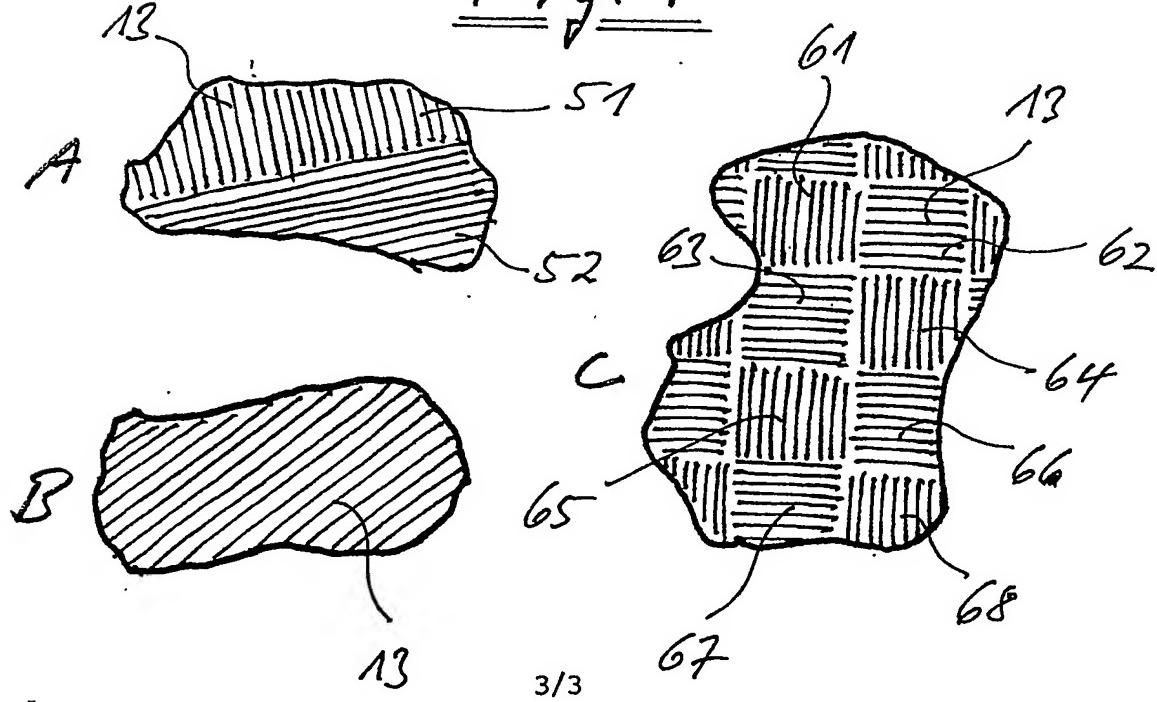
Fig. 2

Fig. 3Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 03/024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/00 B41M3/14 B42D15/00 C09D11/02 C09D5/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C B41M B42D C09D B44C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 5 912 767 A (LEE ROBERT ARTHUR) 15 June 1999 (1999-06-15)</p> <p>column 1, line 3 – line 22 column 1, line 43 – column 2, line 34 column 3, line 23 – line 31 column 3, line 65 – column 4, line 41 claims; figures 1,2</p> <p>---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	<p>1-6, 8-11,14, 16,17, 20,35, 38,41</p>

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E* earlier document but published on or after the international filing date
- L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

•T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

•X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

•Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

•&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2004

Date of mailing of the international search report

05/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nobis, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 03/0624

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 168 100 B1 (KATSUMATA TAKATOSHI ET AL) 2 January 2001 (2001-01-02) column 1, line 9 - line 50 column 3, line 4 -column 4, line 23 column 5, line 9 - line 53 column 6, line 27 - line 34 column 7, line 57 -column 9, line 56; figure 9 --- US 6 068 691 A (BENOIT DENNIS R ET AL) 30 May 2000 (2000-05-30) column 1, line 14 - line 18 column 2, line 53 -column 3, line 6 column 3, line 53 - line 58 column 4, line 31 - line 50 column 5, line 39 -column 6, line 52 column 7, line 39 - line 46 figure 1; example 1 --- EP 0 952 009 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 27 October 1999 (1999-10-27) paragraphs '0001!, '0008!, '0025!, '0040!; claims --- US 6 242 510 B1 (KILLEY EDWARD J) 5 June 2001 (2001-06-05) column 2, line 7 - line 11 column 4, line 36 - line 49 claims --- US 6 344 245 B1 (KAY RALPH) 5 February 2002 (2002-02-05) column 2, line 33 - line 40 --- US 2003/129404 A1 (BRADLEY RICHARD A ET AL) 10 July 2003 (2003-07-10) paragraph '0062! --- -/-/	1-4,10, 11, 13-21, 24,25, 28,30-37 1-4,10, 11,14, 16,17, 24,25, 28,30, 31,35, 38,41 1-4,10, 11,14, 16-18, 24,25, 28,30, 31,35 1-4,14, 16-18, 24,28, 30,31, 40,41 7 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 03/024

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 957 354 A (KNOP KARL) 18 May 1976 (1976-05-18) cited in the application column 1, line 5 -column 2, line 11 column 3, line 65 - line 66 -----	1
A	US 4 434 010 A (ASH GARY S) 28 February 1984 (1984-02-28) cited in the application column 1, line 7 - line 11 column 2, line 1 - line 2 column 4, line 11 - line 54 column 6, line 41 -column 7, line 2 column 9, line 15 - line 44 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 0624

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5912767	A	15-06-1999	AU	674805 B2		09-01-1997
			AU	1059195 A		13-06-1995
			WO	9514954 A1		01-06-1995
			CA	2173838 A1		01-06-1995
			EP	0730753 A1		11-09-1996
			JP	9506442 T		24-06-1997
US 6168100	B1	02-01-2001	JP	11188427 A		13-07-1999
US 6068691	A	30-05-2000	US	5672410 A		30-09-1997
			US	6666995 B1		23-12-2003
			AT	162207 T		15-01-1998
			AU	4247793 A		13-12-1993
			CA	2135622 A1		25-11-1993
			DE	69316359 D1		19-02-1998
			DE	69316359 T2		30-04-1998
			EP	0643745 A1		22-03-1995
			JP	8502301 T		12-03-1996
			WO	9323481 A1		25-11-1993
			US	5650248 A		22-07-1997
			US	5624076 A		29-04-1997
EP 0952009	A	27-10-1999	JP	11300829 A		02-11-1999
			EP	0952009 A2		27-10-1999
			US	6432245 B1		13-08-2002
US 6242510	B1	05-06-2001	CA	2303637 A1		02-10-2000
US 6344245	B1	05-02-2002	AU	2066399 A		16-08-1999
			EP	1051301 A1		15-11-2000
			WO	9938704 A1		05-08-1999
US 2003129404	A1	10-07-2003	WO	03053674 A1		03-07-2003
US 3957354	A	18-05-1976	AU	498655 B2		22-03-1979
			AU	1063876 A		04-08-1977
			BE	838127 A1		14-05-1976
			CA	1048315 A1		13-02-1979
			CH	614538 A5		30-11-1979
			DE	2602790 A1		05-08-1976
			FR	2299661 A1		27-08-1976
			GB	1538776 A		24-01-1979
			IT	1054227 B		10-11-1981
			JP	1036799 C		24-03-1981
			JP	51103449 A		13-09-1976
			JP	55030606 B		12-08-1980
			JP	51103450 A		13-09-1976
			JP	60048733 B		29-10-1985
			NL	7601022 A		05-08-1976
			SE	414235 B		14-07-1980
			SE	7600999 A		04-08-1976
US 4434010	A	28-02-1984	US	5383995 A		24-01-1995
			US	5648165 A		15-07-1997
			US	5569535 A		29-10-1996
			US	5653792 A		05-08-1997
			US	5570847 A		05-11-1996
			US	5571624 A		05-11-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4434010	A	US	5766738 A	16-06-1998
		US	5135812 A	04-08-1992
		US	5171363 A	15-12-1992
		US	5281480 A	25-01-1994
		US	5279657 A	18-01-1994
		US	5059245 A	22-10-1991
		US	5084351 A	28-01-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Gütezeichen

PCT/CH 03/024

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPK 7	C09C1/00	B41M3/14	B42D15/00	C09D11/02
				C09D5/36
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09C B41M B42D C09D B44C				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 912 767 A (LEE ROBERT ARTHUR) 15. Juni 1999 (1999-06-15) Spalte 1, Zeile 3 – Zeile 22 Spalte 1, Zeile 43 – Spalte 2, Zeile 34 Spalte 3, Zeile 23 – Zeile 31 Spalte 3, Zeile 65 – Spalte 4, Zeile 41 Ansprüche; Abbildungen 1,2 --- -/-/			1-6, 8-11, 14, 16, 17, 20, 35, 38, 41
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
29. Januar 2004		05/02/2004		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Nobis, B		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales
PCT/CH 03/24

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 168 100 B1 (KATSUMATA TAKATOSHI ET AL) 2. Januar 2001 (2001-01-02) Spalte 1, Zeile 9 – Zeile 50 Spalte 3, Zeile 4 – Spalte 4, Zeile 23 Spalte 5, Zeile 9 – Zeile 53 Spalte 6, Zeile 27 – Zeile 34 Spalte 7, Zeile 57 – Spalte 9, Zeile 56; Abbildung 9 ---	1-4,10, 11, 13-21, 24,25, 28,30-37
X	US 6 068 691 A (BENOIT DENNIS R ET AL) 30. Mai 2000 (2000-05-30) Spalte 1, Zeile 14 – Zeile 18 Spalte 2, Zeile 53 – Spalte 3, Zeile 6 Spalte 3, Zeile 53 – Zeile 58 Spalte 4, Zeile 31 – Zeile 50 Spalte 5, Zeile 39 – Spalte 6, Zeile 52 Spalte 7, Zeile 39 – Zeile 46 Abbildung 1; Beispiel 1 ---	1-4,10, 11,14, 16,17, 24,25, 28,30, 31,35, 38,41
X	EP 0 952 009 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 27. Oktober 1999 (1999-10-27) Absätze '0001!, '0008!, '0025!, '0040!; Ansprüche ---	1-4,10, 11,14, 16-18, 24,25, 28,30, 31,35
X	US 6 242 510 B1 (KILLEY EDWARD J) 5. Juni 2001 (2001-06-05) Spalte 2, Zeile 7 – Zeile 11 Spalte 4, Zeile 36 – Zeile 49 Ansprüche ---	1-4,14, 16-18, 24,28, 30,31, 40,41
Y	US 6 344 245 B1 (KAY RALPH) 5. Februar 2002 (2002-02-05) Spalte 2, Zeile 33 – Zeile 40 ---	7
P,Y	US 2003/129404 A1 (BRADLEY RICHARD A ET AL) 10. Juli 2003 (2003-07-10) Absatz '0062! ---	7 -/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales
PCT/CH 03/0024

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 957 354 A (KNOP KARL) 18. Mai 1976 (1976-05-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 2, Zeile 11 Spalte 3, Zeile 65 - Zeile 66 -----	1
A	US 4 434 010 A (ASH GARY S) 28. Februar 1984 (1984-02-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 11 Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 2 Spalte 4, Zeile 11 - Zeile 54 Spalte 6, Zeile 41 - Spalte 7, Zeile 2 Spalte 9, Zeile 15 - Zeile 44 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationales Patentanzeichen
PCT/CH 000624

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5912767	A	15-06-1999		AU 674805 B2 AU 1059195 A WO 9514954 A1 CA 2173838 A1 EP 0730753 A1 JP 9506442 T		09-01-1997 13-06-1995 01-06-1995 01-06-1995 11-09-1996 24-06-1997
US 6168100	B1	02-01-2001		JP 11188427 A		13-07-1999
US 6068691	A	30-05-2000		US 5672410 A US 6666995 B1 AT 162207 T AU 4247793 A CA 2135622 A1 DE 69316359 D1 DE 69316359 T2 EP 0643745 A1 JP 8502301 T WO 9323481 A1 US 5650248 A US 5624076 A		30-09-1997 23-12-2003 15-01-1998 13-12-1993 25-11-1993 19-02-1998 30-04-1998 22-03-1995 12-03-1996 25-11-1993 22-07-1997 29-04-1997
EP 0952009	A	27-10-1999		JP 11300829 A EP 0952009 A2 US 6432245 B1		02-11-1999 27-10-1999 13-08-2002
US 6242510	B1	05-06-2001		CA 2303637 A1		02-10-2000
US 6344245	B1	05-02-2002		AU 2066399 A EP 1051301 A1 WO 9938704 A1		16-08-1999 15-11-2000 05-08-1999
US 2003129404	A1	10-07-2003		WO 03053674 A1		03-07-2003
US 3957354	A	18-05-1976		AU 498655 B2 AU 1063876 A BE 838127 A1 CA 1048315 A1 CH 614538 A5 DE 2602790 A1 FR 2299661 A1 GB 1538776 A IT 1054227 B JP 1036799 C JP 51103449 A JP 55030606 B JP 51103450 A JP 60048733 B NL 7601022 A SE 414235 B SE 7600999 A		22-03-1979 04-08-1977 14-05-1976 13-02-1979 30-11-1979 05-08-1976 27-08-1976 24-01-1979 10-11-1981 24-03-1981 13-09-1976 12-08-1980 13-09-1976 29-10-1985 05-08-1976 14-07-1980 04-08-1976
US 4434010	A	28-02-1984		US 5383995 A US 5648165 A US 5569535 A US 5653792 A US 5570847 A US 5571624 A		24-01-1995 15-07-1997 29-10-1996 05-08-1997 05-11-1996 05-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zum Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/CH 0624

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4434010	A	US 5766738 A	16-06-1998
		US 5135812 A	04-08-1992
		US 5171363 A	15-12-1992
		US 5281480 A	25-01-1994
		US 5279657 A	18-01-1994
		US 5059245 A	22-10-1991
		US 5084351 A	28-01-1992